

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 101/30

C 11 d, 1/84

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl..

12 q, 6/01

23 e, 2

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 359 234

Aktenzeichen: P 23 59 234.9-42

Anmeldetag: 28. November 1973

Offenlegungstag: 20. Juni 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

30. November 1972

33

Land:

Schweden

31

Aktenzeichen:

15647-72

54

Bezeichnung:

Ampholytische Verbindung

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

MoDoKemi AB, Stenungsund (Schweden)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Türk, D., Dr.rer.nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
4000 Düsseldorf

72

Als Erfinder benannt:

Hellsten, Karl Martin Edvin, Ödsmål; Martinsson, Eva Margareta,
Stenungsund (Schweden)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 359 234

Anmelder: MoDoKemi AB, S-444 01 STERILISIERUNG 1

2359234

T 49 117 - Wt/My
Case 1252

Ampholytische Verbindung

Die Erfindung betrifft eine ampholytische Verbindung der Betainart und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

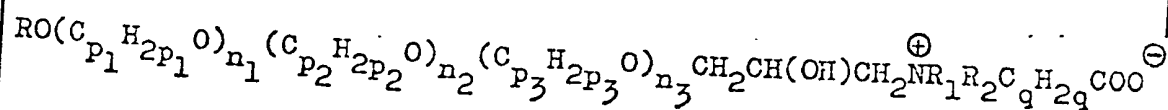
In der Literatur wird eine beachtliche Zahl von oberflächenaktiven ampholytischen Verbindungen beschrieben. Im allgemeinen besitzen diese Verbindungen eine gute Wasserlöslichkeit und eine gute Reinigungswirkung. Trotzdem ist ihre Verwendung als oberflächenaktive Mittel sehr begrenzt und macht vermutlich weniger als 1% des Gesamtverbrauchs aus. Dies kann zum großen Teil dadurch erklärt werden, daß zur Herstellung der heute üblichen Arten von ampholytischen oberflächenaktiven Mitteln teure und komplizierte Herstellungsverfahren erforderlich sind, wodurch der Preis des Endproduktes sehr hoch wird. Beispielsweise sind die üblichsten und billigsten Betaine 5- bis 10mal teurer als die üblichsten nichtionischen oberflächenaktiven Mittel. Bis heute hat man als Regel zur Herstellung von Betainen langkettige, monochlorierte Alkylverbindungen als Ausgangsmaterialien ver-

409825/1108

ORIGINAL INSPECTED

wendet. Diese Verbindungen sind jedoch schwierig herzustellen und dementsprechend sehr teuer, was die Produktionskosten des fertigen Produktes stark belastet.

Gegenstand der Erfindung sind neue ampholytische oberflächenaktive Mittel der Betainart, die einerseits sehr gute Reinigungs- und Wascheigenschaften besitzen und die andererseits sehr leicht und billig herzustellen sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die folgende allgemeine Formel gekennzeichnet



worin

R eine aliphatische oder cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine aromatische Gruppe, die mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituiert ist und die insgesamt 4 bis 18 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen enthält, bedeutet,

R_1 und R_2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

$\text{P}_1, \text{P}_2, \text{P}_3$ unabhängig voneinander 2, 3 oder 4 bedeuten,

$\text{n}_1, \text{n}_2, \text{n}_3$ unabhängig voneinander ganze Zahlen von 0 bis 10 bedeuten, wobei die Summe von n_1, n_2 und n_3 10 nicht übersteigt, und

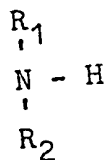
q 1, 2 oder 3 bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen als charakteristische Merkmale eine gute Wasserlöslichkeit und gute Reinigungswirkung. Die Schaumeigenschaften können sehr einfach innerhalb des Bereichs von wenig Schäumen bis stark Schäumen variiert werden, indem man die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem hydrophoben Teil der Betaine variiert. Bedingt durch die allgemein vorteilhaften Eigenschaften der Betaine ist es möglich, Detergensmittel bzw. Wasch- oder Reinigungsmittel daraus herzustellen, die ausgezeichnete Eigenschaften

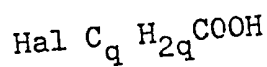
- 3 -

besitzen und auf vielen Anwendungsgebieten eingesetzt werden können. Besonders gute Eigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen die Stickstoffatome und die Carboxylgruppe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind und worin q bevorzugt die ganze Zahl 1 bedeutet. Außerdem sind Verbindungen im allgemeinen bevorzugt, worin p_1 , p_2 und p_3 die Zahl 2 bedeuten oder worin n_1 , n_2 und n_3 die Zahl 0 bedeuten.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet man als Ausgangsmaterial bevorzugt einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine aromatische Hydroxylverbindung, die insgesamt 10 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, die möglicherweise auf bekannte Weise mit Äthylenoxyd, Propylenoxyd und/oder Butylenoxyd in einer Menge von 0 bis 10 Alkylenoxydeinheiten umgesetzt wurden. Im Falle von Butylenoxyd können alle dessen Isomeren verwendet werden. Die aliphatische oder aromatische Hydroxylverbindung, die möglicherweise Alkylenoxydeinheiten enthält, wird mit Epichlorhydrin umgesetzt, wobei der entsprechende Chlorglyceryläther gebildet wird, der ein wichtiges Zwischenprodukt ist. Der Glyceryläther kann anschließend mit einem Amin umgesetzt und quaternisiert werden, entweder in einer Zwei-Stufen-Reaktion, indem man zuerst mit einem Di-alkylamin der Formel

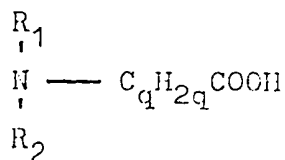


worin R_1 und R_2 die oben gegebenen Bedeutungen besitzen, und dann mit einer geradkettigen oder verzweigten Monohalogen-carbonsäure der Formel



umsetzt, worin Hal ein Halogenatom wie ein Brom- oder Chloratom bedeutet und q die oben gegebene Bedeutung besitzt, oder er kann in einer Stufe mit einer Aminosäure der Formel

- 4 -



worin R_1 , R_2 und q die oben gegebenen Bedeutungen besitzen, umgesetzt werden.

Von den beiden Reaktionsvarianten ist die, bei der die Aminosäure eingesetzt wird, bevorzugt, da man praktisch nur die erfindungsgemäßen Verbindungen erhält. Bei der Umsetzung zwischen den Glyceryläther und dem Dialkylamin kann man andererseits eine unerwünschte quaternäre Verbindung erhalten, wenn die Menge an Glycerylätherverbindung nicht genau kontrolliert wird. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Glycerylätherverbindung und die Aminosäure in Anwesenheit von Alkali miteinander umgesetzt werden können und die entsprechende quaternäre Verbindung in einer so hohen Ausbeute, die höher ist als 95%, ergeben.

Die Umsetzung zwischen der Hydroxylverbindung, gewünschtenfalls in Form des Alkylenoxyd-Adduktes, und dem Epichlorhydrin wird bei einer Temperatur von ungefähr 100 bis 150°C in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Als Katalysatoren sind insbesondere $SnCl_4$, BF_3 und $HClO_4$ geeignet und diese ergeben eine schnelle und leicht kontrollierbare Umsetzung. Andere saure Katalysatoren wie Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure sind ebenfalls verwendbar. Um eine vollständige Umwandlung der Alkoholverbindung zu erreichen, wird Epichlorhydrin üblicherweise im Überschuß zugegeben. Die Aminierung des Chlorglyceryläthers mit dem sekundären Amin wird in Anwesenheit eines Alkalis wie Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von ungefähr 100 bis 150°C durchgeführt. Üblicherweise wird die Umsetzung in Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels, beispielsweise Wasser oder einem niedrigmolekularen Alkohol wie Methanol, Äthanol, Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol, Äthyldiglykol oder Äthylglykol durchgeführt. Damit während der Aminierungsstufe keine Quaternisierung statt-

det, sollte bei der ersten Stufe das Molverhältnis von Dialkylamin zu Chlorglyceryläther mindestens 3 betragen und bei diesem Molverhältnis sollte die Temperatur nicht tiefer als 140°C sein. Im Falle von höheren Molverhältnissen kann die Temperatur auf 100°C erniedrigt werden. Die Quaternisierung des tertiärenamins mit der Halogencarbonsäure wird in neutralisierter Wasserlösung durchgeführt, wobei die Reaktionstemperaturen 50 bis 100°C und die Reaktionszeiten ungefähr 2 bis 6 Stunden betragen. Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, eine Glykolverbindung wie Äthyldiglykol zuzufügen, wenn das tertiäre Amin Kohlenwasserstoffgruppen mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen enthält, um einerseits die Löslichkeit des Amins zu erhöhen und um andererseits die Viskosität der Reaktionsmischung zu erniedrigen. Wird der Chlorglyceryläther mit einer Aminosäure umgesetzt, so wird die Umsetzung bei einem neutralen oder wenig basischen pH-Wert, bevorzugt bei einem pH-Wert zwischen 7 und 10, durchgeführt. Das Lösungsmittel muß polar sein, und prinzipiell kann man das gleiche Lösungsmittel wie bei der Aminierung mit dem Dialkylamin verwenden. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 140°C und die Reaktionszeit beträgt von ungefähr 15 Minuten bis ungefähr 3 Stunden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ebenfalls hergestellt werden, indem man die oben aufgeführten Verfahren auf verschiedene Arten variiert. Man kann so den Chlorglyceryläther mit Ammoniak oder einem primären Amin, welches einen Methyl- oder Äthylsubstituenten enthält, umsetzen und zusätzlich Alkylensubstituenten daran einführen mit beispielsweise Äthyl- oder Methylchlorid oder Dimethyl- oder Diäthylsulfat. Ähnlich kann man eine mit einer Monoalkylgruppe substituierte Aminosäure verwenden und die Quaternisierung mit einem der oben aufgeführten Reaktionsteilnehmer durchführen. Diese hier beschriebenen Verfahren sind jedoch komplizierter als die vorher beschriebenen Verfahren und es sind mehrere Reaktionsstufen erforderlich. Gleichzeitig entsteht eine größere Anzahl an Nebenprodukten und die Gesamtausbeute ist niedriger.

- 6 -

Die aliphatischen Alkohole, die 6 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten und die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, können sowohl synthetischen Ursprungs/sein oder sie können sich von Naturstoffen ableiten. Die mit "natürlichem" Ursprung, die sogenannten Fettalkohole, werden üblicherweise durch Reduktion der Fettsäuren oder Fettsäureester hergestellt, die man aus pflanzlichen Ölen wie aus Cocosnußöl, Palmöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl oder Rizinusöl oder aus tierischen Ölen oder Fetten wie aus Fischöl, Walöl, Talg oder Schmalz erhält. Als Beispiele geeigneter Alkohole können die folgenden erwähnt werden: Decylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Eicosylalkohol, Oleylalkohol oder Eicosenylalkohol. Synthetische Alkohole werden bevorzugt nach dem Ziegler-Verfahren oder nach dem Oxoverfahren hergestellt. Die meisten Alkohole, die nach dem Oxoverfahren hergestellt werden, besitzen eine mehr oder minder verzweigte Kohlenstoffkette, so daß in diesem Fall eine große Anzahl von Isomeren möglich ist. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Alkohole sind sehr ähnlich wie die Eigenschaften der geradkettigen primären Alkohole.

Zusätzlich zu den aliphatischen Alkoholen können cycloaliphatische und aromatische Hydroxylverbindungen als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Geeignete cycloaliphatische Alkohole sind Cyclohexanol, Cycloheptanol, Cyclooctanol, Cyclo-dodecanol und Cyclohexadecanol. Von den geeigneten aromatischen Hydroxylverbindungen sollten synthetisch hergestellte mono- und dialkylsubstituierte Phenole wie Octylphenol, Nonylphenol, Dodecylphenol, Hexadecylphenol, Dibutylphenol, Dioctylphenol und Dinonylphenol besonders erwähnt werden.

Geeignete Diamine sind Dimethylamin und Diäthylamin, die beide im Handel erhältlich sind. Die Halogencarbonsäure sollte, damit man eine schnelle Umsetzung mit dem tertiären Amin erhält, α -monohalogeniert sein. Beispiele von bevorzugten α -Monohalogencarbonsäuren sind Monochloressigsäure, α -Monochlorpropion-

säure und α -Monochlorbuttersäure. Von den Aminocarbonsäuren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind die α -Aminocarbonsäuren die geeignetsten, obgleich man beispielsweise im Prinzip auch β -Aminocarbonsäuren verwenden kann. Von den Aminosäuren sollten insbesondere Dimethylglycin, Dimethylalanin und Dimethylvalin erwähnt werden.

Der erfindungsgemäße Ampholyt kann sowohl in flüssigen als auch in festen Mitteln als Bestandteil enthalten sein, die zum Waschen und Reinigen von Materialien wie von Textilien, Metallen, Kunststoffen, Leder, Holz, Steinen, Glas, Porzellan, angestrichenen Oberflächen usw. bestimmt sind, und zwar entweder für den Haushalt oder für die Industrie. Andere Anwendungsgebiete sind Shampoos, Rasiercremes bzw. -seifen, Badeschäume und ähnliche Formulierungen, die für die Hygiene von Personen gedacht sind.

Reinigungs- oder Waschmittel, die den erfindungsgemäßen Ampholyten enthalten, enthalten natürlich andere Bestandteile, die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorhanden sind. Die Mittel können somit Komplexmierungsmittel, anorganischer oder organischer Natur enthalten. Geeignete anorganische Komplexmierungsmittel sind Natrium- und Kaliumpyrophosphate, Natriumphosphat, Natriumtripolyphosphat und Natriumhexametaphosphat. Unter den organischen Komplexmierungsmitteln sind die wichtigsten Alkenphosphonate, die Salze von Aminocarbonsäuren wie Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA), Nitrilo-triessigsäure (NTA), Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure (HEDTA), Hydroxyäthylimino-diessigsäure (HEIDA) und Diäthylentriamin-pentaessigsäure (DPTA), die Salze von Oxy-carbonsäuren wie Citronensäure, Oxydiessigsäure und Glyconsäure und die Salze von Polycarbonsäuren wie Polymaleinsäure, Polyitaconsäure und Polyacrylsäure. Die Menge an Komplexmierungsmittel ist üblicherweise geringer als 40% und liegt bevorzugt zwischen 10 und 30%, berechnet auf das Gewicht des Mittels. Andere Zusatzstoffe sind Bleichmittel wie Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Natriumperpyrophosphat und

- 8 -

Kaliumpersulfat, Schmutzsuspendiermittel wie Carboxymethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon, Füllmittel wie Natriumsulfat, Natriumchlorid und Carbamid, Pufferverbindungen wie Alkaliphosphate, -carbonate, -borate und -silikate und Natrium- und Kaliumhydroxyd, Antischaummittel, optische Aufheller, Enzyme, Farbstoffe, Bactericide, Korrosionsinhibitoren wie Alkylpolyalkylen-glykoläther-phosphat, Benzotriazol, Fettsäureseifen, Natriumaluminat und Natriumzinkat, Vernetzungsmittel, Textilweichmacher, Parfüms usw.

Die Mittel können außer dem erfindungsgemäßen Ampholyten ebenfalls andere oberflächenaktive Verbindungen mit anionischem, nichtionischem, kationischem oder ampholytischem Charakter enthalten. Anionische oberflächenaktive Mittel sind vor allem Seifen, Alkylsulfate, Alkyläthersulfate, Alkylarylsulfate, Hydroxyalkylsulfonate, Alkylsulfonate und Alkenylsulfonate. Die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel können Alkylenoxyd-Addukte, bevorzugt Äthylenoxyd-Addukte, mit Fettalkoholen, sekundären Alkoholen, cycloaliphatischen Alkoholen, Monoalkylphenolen und Dialkylphenolen sein. Von den kationischen und ampholytischen Verbindungen kann man Alkylaminsalze und quaternäre Ammoniumsalze mit 1 oder 2 Alkylgruppen und Alkylamino-monocarbonsäuren, Alkylamino-dicarbonsäuren, Betaine und Sulfobetaine erwähnen.

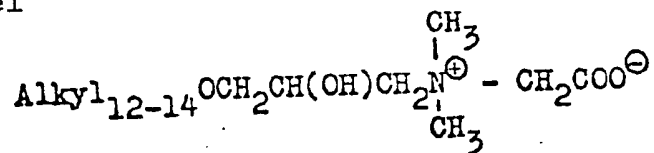
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

B e i s p i e l 1

In einen Glaskolben, der mit einem Rührer, Erwärmungseinrichtungen und einem Rückflußkühler ausgerüstet ist, füllt man 200 g (1 Mol) einer Mischung aus 55% Laurylalkohol und 45% Myristylalkohol. Die Reaktionsmischung wird auf 75°C erwärmt, dann werden 2 g SnCl_4 und 101 g (1,1 Mol) Epichlorhydrin zugefügt. Die Zugabe der letzteren Verbindung erfolgt während einer Stunde. Die Temperatur wird auf 125° erhöht, wobei man weiterrührt und dann wird die Mischung bei dieser Temperatur

2 Stunden erwärmt. Restliches Epichlorhydrin wird durch Destillation des Produktes im Vakuum entfernt, wobei eine hellgelbe Flüssigkeit zurückbleibt. Zu dem erhaltenen Produkt fügt man 1200 ml einer 14%igen Lösung aus Dimethylamin in Äthanol (entsprechend 3 Mol Dimethylamin). Die Lösung wird in einem Autoklaven unter Rühren auf 150°C erwärmt und bei dieser Temperatur während 1 Stunde gehalten. Nachdem die Umsetzung der Mischung beendet ist, wird gekühlt und 40 g (1 Mol) NaOH werden zugegeben, dann wird überschüssiges Dimethylamin zusammen mit dem Äthanol durch Eindampfen im Vakuum bei 50°C abdestilliert. Das erhaltene Produkt wird durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig analysiert und man stellt fest, daß es nur aus tertiärem Amin besteht.

1 Gew. Teil dieses Produkts entsprechend 0,5 Mol tertiärem Amin wird mit 6 Gew. Teilen Wasser verrührt und dann fügt man 0,6 Mol Monochloressigsäure in Form einer 20%igen Wasserlösung hinzu, neutralisiert mit Natriumhydroxyd auf einen pH-Wert von 7 bei 70°C während 5 Minuten. Die Umsetzung kann bei der gleichen Temperatur während 2 Stunden ablaufen, und dann erwärmt man weitere 2 Stunden bei 90°C. Der Verlauf der Umsetzung wird durch Titration der freigesetzten Chloridionen mit Silbernitratlösung verfolgt. Gegen Ende der Umsetzung besteht das Produkt aus einer klaren Wasserlösung des ampholytischen oberflächenaktiven Mittels mit der allgemeinen Formel



worin Alkyl₁₂₋₁₄ eine Lauryl- oder Myristylgruppe bedeutet. Das Produkt zeigt gute Schäum- und Reinigungseigenschaften. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf die Menge an zugefügtem Alkohol, 96%.

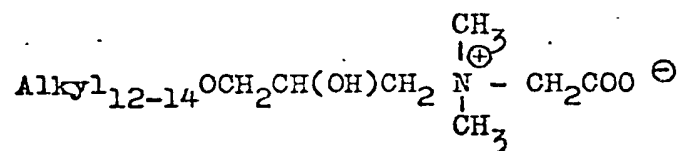
B e i s p i e l 2

In diesem Beispiel wird die Herstellung der gleichen Verbindung wie in Beispiel 1 erläutert, wobei man jedoch unterschiedliche Mengen an Reaktionsteilnehmern verwendet.

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wird Epichlorhydrin zu einer Mischung aus Myristyl- und Laurylalkohol zugegeben.

Zu dem so erhaltenen Produkt fügt man 340 g einer 40%igen Wasserlösung aus Dimethylamin, dies entspricht 3 Mol Dimethylamin. Die Mischung wird bei 150°C in einem Autoklaven unter Rühren erwärmt und bei dieser Temperatur während 1 Stunde gehalten. Nach Beendigung der Umsetzung wird die Mischung abgekühlt und 40 g NaOH (1 Mol) werden zugefügt. Die Mischung kann sich in einem Scheidetrichter trennen und die obere Phase, die das gesamte gebildete Amin enthält, wird genommen und das überschüssige Dimethylamin wird durch Verdampfung im Vakuum bei 50°C abgetrieben.

Von dem erhaltenen Produkt wird 1 Gew.Teil entsprechend 0,5 Mol tertiärem Amin mit 1,5 Gew.Teilen Wasser vermischt. Dann fügt man im Verlauf von 1 Stunde bei 70°C 0,6 Mol einer 40%igen Wasserlösung aus Monochloressigsäure, die mit Natriumhydroxyd auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert ist, hinzu. Die Reaktion kann bei dieser Temperatur eine weitere Stunde ablaufen und dann erwärmt man bei 90°C während 2 Stunden. Man erhält als Endprodukt eine klare Wasserlösung des ampholytischen oberflächenaktiven Mittels der Formel



worin Alkyl₁₂₋₁₄ eine Lauryl- oder Myristylgruppe bedeutet.

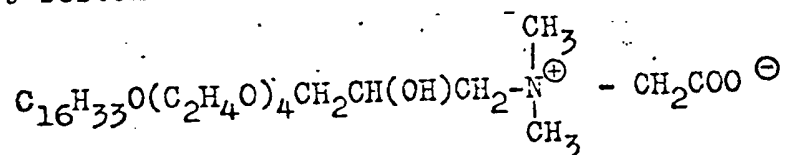
Das Produkt, das in einer Ausbeute von ungefähr 97% erhalten wird, zeigt gute Schäumungs- und Reinigungseigenschaften.

Beispiel 3

Epichlorhydrin wird zu 1 Mol $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_4H$ (413 g) wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben zugefügt.

510 g des erhaltenen Produktes entsprechend 1 Mol werden mit Dimethylamin wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben aminiert.

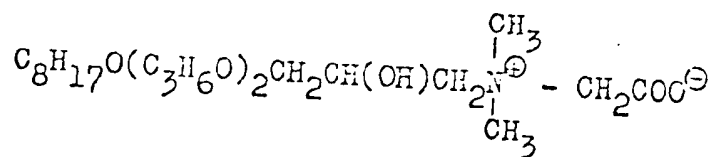
1 Gew. Teil des erhaltenen tertiären Amins entsprechend 0,5 Mol wird in 0,5 Gew. Teilen Äthyldiglykol und 1,0 Gew. Teilen Wasser gelöst. Die Mischung wird auf 70°C erwärmt und 0,6 Mol einer 40%igen Wasserlösung aus Monochloressigsäure, neutralisiert mit Natriumhydroxyd zu einem pH-Wert von 7, werden im Verlauf von 1 Stunde zugefügt. Die Umsetzung kann bei dieser Temperatur eine weitere Stunde ablaufen und dann erwärmt man 2 Stunden bei 90°C. Durch Zugabe von Natriumhydroxyd wird während dieser Zeit der pH-Wert zwischen 9 und 10 gehalten. Die Produktmischung, die flüssig und klar ist, wird auf restliches tertiäres Amin analysiert. Man stellt fest, daß dieses zu 98% reagiert hat. Die Analyse des Chloridgehaltes zeigt eine 100%ige Umwandlung des Chloracetats. Der gebildete Ampholyt besteht aus



Beispiel 4

Auf gleiche Weise wie in dem vorherigen Beispiel beschrieben, wird ein ampholytisches oberflächenaktives Mittel hergestellt. Der einzige Unterschied besteht in der Tatsache, daß man als Ausgangsmaterial ein Propylenoxyd-Addukt der Formel $C_8H_{17}O(C_3H_6O)_2H$ als Hydroxyl enthaltende Verbindung verwendet. Das Endprodukt, das man erhält, besitzt die folgende Formel

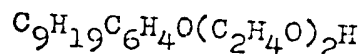
- 12 -



Es ist flüssig und klar und zeigt gute Reinigungseigenschaften. Die Gesamtausbeute, bezogen auf die Hydroxylverbindung, beträgt ungefähr 96%.

Beispiel 5

Zu 1 Mol Nonylphenoläthylcnoxyd-Addukt der Formel



fügt man 1,1 Mol Epichlorhydrin, wobei man wie in den vorherigen Beispielen beschrieben arbeitet.

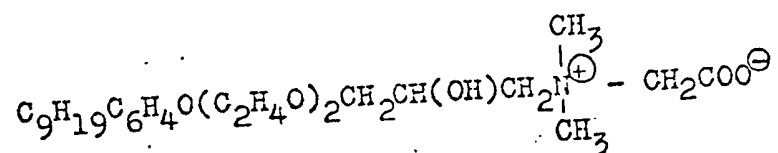
80 g des Produktes (0,2 Mol) werden mit 67,5 g einer 40%igen Wasserlösung von Dimethylamin (0,6 Mol) vermischt. Die Reaktionsmischung wird während 2 Stunden bei 150°C aufbewahrt. Die gebildete Chlorwasserstoffsäure wird mit 8,32 g NaOH neutralisiert, dann wird die Mischung in einen Scheidetrichter gegeben und die obere Phase, die das tertiäre Amin enthält, wird abgetrennt. Das in der Aminphase gelöste Dimethylamin wird durch Verdampfen im Vakuum abgetrieben. Das Produkt wird durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig und mit Natriumlaurylsulfat bei einem pH-Wert von 11 analysiert, man stellt fest, daß es 95% tertiäres Amin, aber keine quaternäre Verbindung enthält.

58 g Amin werden in 61 g Wasser und 26 g Äthylendiglykol gelöst. Die Mischung wird auf 70°C erwärmt und dann wird eine 40%ige Lösung aus Monochloressigsäure in Wasser, neutralisiert mit Natriumhydroxyd, tropfenweise während 1 Stunde zugegeben, so daß die Gesamtmenge an zugefügter Chloressigsäure 15,7 g beträgt. Nach einer weiteren Stunde wird die Temperatur auf 90°C erhöht. Die Umsetzung wird nach 3 Stunden

409825/1108

- 13 -

bei dieser Temperatur unterbrochen, wenn 97% des tertiären Amins reagiert haben und sich 99% der theoretischen Menge an Chloridionen gebildet haben. Das Produkt, welches aus

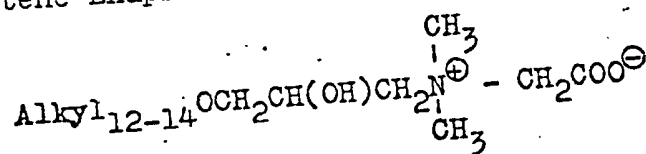


besteht, besitzt bei Zimmertemperatur eine sirupartige Konsistenz und zeigt gute Reinigungseigenschaften.

Beispiel 6

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben werden 1 Mol (200 g) einer Mischung aus 55% Laurylalkohol und 45% Myristylalkohol mit 1,1 Mol (101 g) Epichlorhydrin zu dem entsprechenden Chlorglyceryläther umgesetzt. Unter Rühren werden 134 g Natriumdimethylglycin und 344 g Monoäthylenglykol auf 125°C erwärmt und dann wird der Glyceryläther während 25 Minuten tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten bei 125°C wird die Umsetzung unterbrochen und die Mischung, die im wesentlichen aus NaCl und dem erfindungsgemäßen Ampholyten besteht, wird heiß filtriert. Man erhält eine klare, gelbliche Flüssigkeit. Die Umwandlung des Chlorglyceryläthers mit Dimethylglycin betrug 98%.

Das erhaltene Endprodukt besitzt die Formel

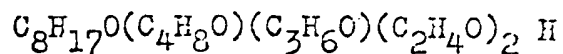


worin Alkyl₁₂₋₁₄ eine Myristyl- oder Laurylgruppe bedeutet. Das Produkt ist identisch mit dem in Beispiel 1 erhaltenen Produkt.

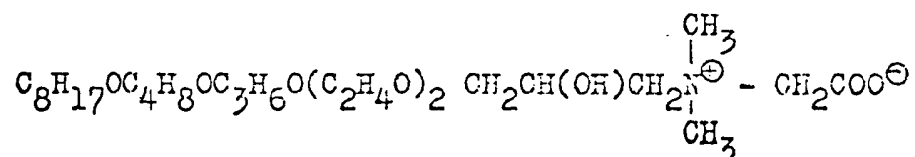
- 14 -

Beispiel 7

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 4 beschrieben wird ein ampholytisches oberflächenaktives Mittel hergestellt, mit der Ausnahme, daß man als Ausgangsmaterial ein gemischtes Alkylenoxyd-Addukt der Formel



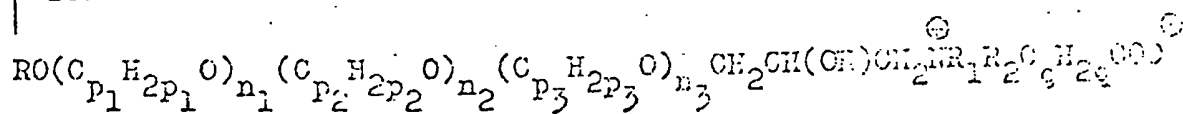
als Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung verwendet. Das erhaltene Endprodukt besitzt die Formel



und zeigt gute Reinigungseigenschaften. Ausbeute 95%.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Ampholytische oberflächenaktive Verbindung, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



worin

R eine aliphatische oder cycloaliphatische Gruppe mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine aromatische Gruppe mit einer oder mehreren Alkylgruppen, die insgesamt 4 bis 18 Kohlenstoffatome in den Alkylgruppen enthält, bedeutet,

R_1 und R_2 unabhängig voneinander je Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

P_1 , P_2 und P_3 unabhängig voneinander die ganzen Zahlen 2, 3 oder 4 bedeuten,

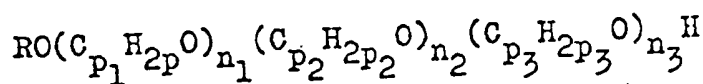
n_1 , n_2 und n_3 Zahlen von 0 bis 10 bedeuten, wobei die Gesamtsumme von n_1 , n_2 und n_3 nicht über 10 liegt, und

q die ganzen Zahlen 1, 2 oder 3 bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stickstoffatom und die Carboxylgruppe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 Methylgruppen und daß q die ganze Zahl 1 bedeuten.

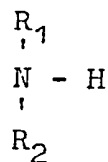
4. Verfahren zur Herstellung einer ampholytischen oberflächenaktiven Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hydroxylverbindung der allgemeinen Formel



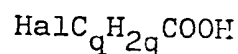
worin R, P_1 , P_2 , P_3 , n_1 , n_2 und n_3 die zuvor gegebenen Bedeutungen besitzen, mit Epichlorhydrin umgesetzt wird, wobei der entsprechende Glyceryläther gebildet wird, der entweder in

- 16 -

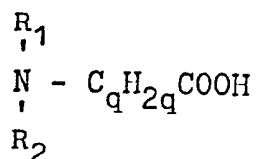
zwei Stufen durch Umsetzung zuerst mit einem Dialkylamin der Formel



worin R_1 und R_2 die oben aufgeführten Bedeutungen besitzen, und dann mit einer Monohalogencarbonsäure der Formel



worin Hal ein Halogenatom wie ein Brom- oder Chloratom bedeutet und q die oben gegebene Bedeutung besitzt, oder in einer Einstufenreaktion mit einer Aminosäure der Formel



worin R_1 , R_2 und q die oben gegebenen Bedeutungen besitzen, aminiert und quaternisiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogencarbonsäure und als Aminosäure eine α -Halogencarbonsäure bzw. eine α -Aminosäure verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 Methylgruppen und q die ganze Zahl 1 bedeuten.

100